

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-115912

⑪ Int.Cl.⁴
C 08 F 210/02
210/00
232/08

識別記号 庁内整理番号
8319-4J

⑬ 公開 昭和61年(1986)6月3日

8319-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全14頁)

⑭ 発明の名称 新規ランダム多元共重合体

⑮ 特 願 昭59-236828

⑯ 出 願 昭59(1984)11月12日

⑰ 発 明 者 南 修 治 大竹市御園1丁目2番5号

⑱ 発 明 者 梶 浦 博 一 大竹市御園1丁目2番7号

⑲ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
会社

⑳ 代 理 人 弁理士 山 口 和

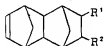
明 細 書

1. 発明の名称

新規ランダム多元共重合体

2. 特許請求の範囲

- (1) (A) 下記式(I)で示される1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン類(以下DMON類と略称する)及びエチレン及び炭素原子数3以上の α -オレフィン及び/又はシクロオレフィンとからなるランダム多元共重合体であって、



(I)

(ここでR¹, R²は水素、アルキル基、ハロゲンであって、各同一又は異なっていてよい。)

(B) エチレン/DMON類(モル比)が95/5~5/95、

(C) (炭素原子数3以上の α -オレフィン及

び/又はシクロオレフィン)/DMON類(モル比)が95/5~20/80、

- (D) DMON類単位が主として下記式(II)で示される構造をとり、



(II)

(E) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度(η)が0.005~2.0dl/g、で定義づけられる新規ランダム多元共重合体。

(2) DMON類及びエチレン及び炭素原子数3以上の α -オレフィンとからなる特許請求の範囲第1項記載の新規ランダム多元共重合体。

(3) DMON類及びエチレン及びシクロオレフィンとからなる特許請求の範囲第1項記載の新規ランダム多元共重合体。

(4) DMON類及びエチレン及び炭素原子数3以

上の α -オレフィン及びシクロオレフィンとからなる特許請求の範囲第1項記載の新規ランダム多元共重合体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は透明性に優れており、かつ耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性及び剛性などの機械的性質のバランスのとれた新規ランダム共重合体を提供することを目的とし、更に詳しくは1, 4-, 5-, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン類(又はテトラデセン)ともいう:以下DMON類と略称することがある)とエチレンの2成分モノマーに、炭素原子数3以上の α -オレフィン及び/又はシクロオレフィンの第3成分、第4成分のモノマーを加えて重合されて得られる3元ランダム共重合体又は4元ランダム共重合体に関する。

い難い。むしろ造粒剤のような第三成分を添加することはポリオレフィンが本来有している優れた諸性質を損なう虞もあり、又急冷法は装置が大掛かりになるほか、結晶化度の低下に伴って耐熱性及び剛性なども低下する虞がある。

そこで本出願人は、透明性を有しながら耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性、機械的性質のバランスのとれた合成樹脂が得られないか研究を重ねた結果、エチレンと特定の嵩高なモノマーとの共重合体が目的を達成できることを見出し、特開昭59-16995号においてその技術内容を開示した。

エチレンと嵩高なモノマーとの共重合体については、たとえば米国特許公報第2,883,372号にエチレンと2,3-ジヒドロジシクロペンタジエンとの共重合体が開示してある。しかしこの共重合体は剛性、透明性のバランスは優れているもののガラス転移温度が100℃近辺であって耐熱性に劣る。又エチレンとエチリデンノルボルネンの共重合体も同様の性質を示す。ところが本出願人が見出したDMON類を

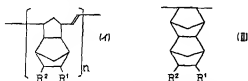
(従来技術)

透明性に優れた合成樹脂としては、ポリカーボネートやポリメタクリル酸メチルあるいはポリエチレンテレフタレートなどが知られている。たとえばポリカーボネートは透明性と共に耐熱性、耐熱老化性、耐衝撃性にも優れた樹脂である。しかし強アルカリに対しては容易に侵されて耐薬品性に劣るという問題がある。ポリメタクリル酸メチルは酢酸エチルやアセトン、トルエンなどに侵され易く、エーテル中で膨潤を起こし、更に耐熱性も低いという問題がある。またポリエチレンテレフタレートは耐熱性及び機械的性質に優れたものの強度やアルカリに弱く、加水分解を受け易いという問題がある。

一方、汎用樹脂として有名なポリオレフィンは、耐薬品性、耐溶剤性に優れ、又機械的性質に優れたものが多いが、耐熱性の乏しいものも多く、結晶性樹脂であるが由に透明性に劣る。一般にポリオレフィンの透明性改善には造粒剤を添加して結晶構造を微細化するが、もしくは急冷を行って結晶の成長を止める方法が用いられるが、その効果は十分とは言

こモノマーとしたエチレン共重合体は、透明性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性及び剛性などの機械的性質に優れると共に、一般にガラス転移温度が100℃以上であるために耐熱性に優れ、また不飽和結合を有していないために長期的な耐熱老化性にも優れている。本出願人がエチレンと共重合させるために使用したコモノマーであるDMON類は、すでに特開昭46-14910号公報あるいは特開昭58-127728号公報にてポリマーのモノマーとして使用されることが開示してある。しかし前者はDMON類の単独重合体またはDMON類とノルボルネンタイプのコモノマーとの共重合体に関するものであり、後者はDMON類の単独又は共重合に関して分子重量調整剤としての鎖状オレフィンの使用を暗示しているが、開環重合体を対象とするものであるので、下記一般式(II)に示したようにポリマー主鎖中に不飽和結合を有した構造となっており、耐熱老化性が劣るものしか得られない。一方出願人提案の共重合体は下記一般式(III)に示すような構造を主構造とするものであって、不飽和結合を実質的に有さないか又は有していたと

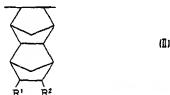
しても非常に少ないために化学的に安定であって耐熱老化性に優れるものと考えられる。



このように出願人提案の共重合体と特開昭46-14910号公報及び特開昭58-127728号公報の重合体とは全く構造が異なるものであって、両特許公報に開示された技術内容をもってしても出願人提案の共重合体は得られない。

本発明は上記の特開昭59-16995号において提案した新規ランダム共重合体の改良に関するものであって、すなわち先に提案のランダム共重合体のモノマー成分に更に炭素原子数3以上の α -オレフィン又はシクロオレフィンあるいはその両者を加えて得られる3元又は4元共重合体に関する。そして本発明のこのランダム多元共重合体に関しては、今までに記述した先行文献には全く記載されていなく、その開示内容をもってしても得ることができないの

違をとり、



(I) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.005~2.0dl/g、

で定義づけられる新規ランダム多元共重合体である。

本発明の要旨は以上のとおりであるが、更に詳細に説明すると、本発明のランダム多元共重合体は以下の3種類の態様を含む。

- (I) DMON類/エチレン/炭素原子数3以上の α -オレフィンからなる3元共重合体、
- (II) DMON類/エチレン/シクロオレフィンからなる3元共重合体、
- (III) DMON類/エチレン/炭素原子数3以上の α -オレフィン/シクロオレフィンからなる4元共重合体。

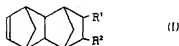
更に本発明の新規ランダム多元共重合体には少

は勿論である。

〔発明の構成〕

すなわち本発明は

- (A) 下記式(I)で示される1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン類(DMON類)及びエチレン及び炭素原子数3以上の α -オレフィン及び/又はシクロオレフィンとからなるランダム多元共重合体であって、



(ここで R^1, R^2 は水素、アルキル、ハロゲンであって、各同一又は異なってもよい)

- (B) エチレン/DMON類(モル比)が95/5~5/95、
- (C) (炭素原子数3以上の α -オレフィン及び/又はシクロオレフィン)/DMON類(モル比)が95/5~20/80、
- (D) DMON類単位が主として下記式(II)で示される構

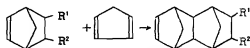
量のジエン成分が含まれていてもよい。

又本発明においてシクロオレフィンなる言葉は、後で詳しく述べるが通常言われているシクロオレフィンのほかにステレン類や不飽和多環式炭化水素化合物(橋かけ結合があってもよい)も含むものとする。

以下、本発明のランダム多元共重合体を構成する各種モノマー成分と重合体の性質について詳述する。

DMON類

本発明のランダム多元共重合体の原料となるDMON類は、ノルボルネン類とシクロペンタジエンとを次式に示すように縮合することにより容易に製造できる。



この一般式の中で R^1, R^2 は水素又は直鎖状、分岐鎖状、環状のアルキル基又はハロゲンであって、各同一又は異なってもよい。

DMON類の具体的な例としては、たとえば1, 4,

5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレンのほかに、2-メチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-プロピル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-ヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-オクタリル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-3-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-メチル-3-エチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-クロロ-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-ブromo-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-フルオロ-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタ

ヒドロナフタレン、2, 3-ジクロロ-1, 4, 5, 8, 8a-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-シクロヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-イソブチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレンなどが例示できる。これらの中で好適なものはR¹, R²のいずれかが炭素原子数1ないし20のアルキル基で置換されたものである。

炭素原子数3以上のα-オレフィン

炭素原子数3以上のα-オレフィンとしては、直鎖状又は分岐鎖状のものであって、たとえばプロピレン、イソプロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンなどが挙げられる。これらの中では、炭素原子数3~12とくに3~6のα-オレフィンが好ましい。

シクロオレフィン

本発明のランダム多元共重合体構成モノマー成分

の一つであるシクロオレフィンとは、すでに述べたように通常の意味で使用するシクロオレフィンのほか、スチレン酸や不飽和多環式炭化水素化合物も含む広い概念の言葉である。

より具体的には、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、スチレン、α-メチルスチレン、ノルボルネン、メチルノルボルネン、エチルノルボルネン、イソブチルノルボルネン、2, 3, 3a, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデン、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデンなどを挙げることができる。これらの中ではノルボルネン、メチルノルボルネン、エチルノルボルネン等のノルボルネン環を有するシクロオレフィンが好ましい。

ランダム多元共重合体の性質

前記DMON類、炭素原子数3以上のα-オレフィン、シクロオレフィン及びエチレンとから構成されるランダム多元共重合体の性質としては、(a)エチレ

ンノDMON類(モル比)が95/5~5/95、とくに90/10~20/80の範囲にあり、又は(α)炭素原子数3以上のα-オレフィン及び/又はシクロオレフィンノDMON類(モル比)が95/5~20/80、とくに90/10~30/70の範囲にある。そして(b)DMON類は、ランダム多元共重合体において主として



なる構造で共重合されている。又第3成分のシクロオレフィンとしてDMON類と同じような環かけ不飽和多環式炭化水素化合物を使用している、開環反応は生ぜず主としてDMON類と同様の構造をとる。したがって本発明のランダム多元共重合体の炭素価は通常5以下、その多くは1以下である。又上記のような構造をとることはC¹³-NMRによっても裏付けられる。よって本発明のランダム多元共重合体は化学的に安定な構造であり、耐熱老化性に優れた重合

体となる。

新規ランダム多元共重合体は、135℃、デカリン中で測定した極限粘度(η)が0.005~2.0dl/gである。とくにワックス用途に使用するときには0.01~0.3dl/gが好ましく、更に0.05~0.2dl/gの範囲が好ましい。又通常の合成樹脂用途の場合にはとくに0.5~1.0dl/g、更に0.8~8.0dl/gの範囲が好ましい。

又新規ランダム多元共重合体は、一般に非晶性又は低結晶性であり、好ましくは非晶性である。したがって透明性が良好である。一般にはX線による結晶化度が5%以下、その多くは0%、示差走査型熱量計(DSC)で融点が観察されないものが多い。

新規ランダム多元共重合体の別の性質としてガラス転移温度及び軟化温度が高いことが挙げられる。すなわち動的粘弾性測定計(DMA)によるガラス転移温度(T_g)が通常80~190℃、多くが100~190℃の範囲内に測定される。またTMA(Thermo-mechanical Analyser:デュボン社製)によって荷重49g、石英針(直径0.635mm)を用いて昇

10⁻³の範囲内にある。そして、耐薬品性にも優れており、酸やアルカリに実質的にほとんど変化をうけない。

また別には、本発明の新規ランダム多元共重合体は、特願昭59-16995号で開示したものに比較して、DMON類の含量を少なくしても、高いガラス転移点を示す。すなわち同一ガラス転移点のものを比較すると、DMON類/エチレン組成に比べてDMON類/エチレン/α-オレフィン及び/又はシクロオレフィンの組成の方が単価の高いDMON類を少なくすることが可能である。

本発明の新規ランダム多元共重合体は、透明性、耐熱性、耐熱老化性、機械的性質、誘電特性、耐薬品性、耐溶剤性に優れたバランスを有している。たとえばその低分子量体は合成ワックスとしてロウソク用途、マッチ軸木含浸剤、紙加工剤、サイズ剤、ゴム老化防止剤、段ボール耐水化剤、化成肥料速効化剤、蓄熱剤、セラミックバインダー、紙コンデンサー、電線、ケーブル等の電気絶縁材、中性子減速材、繊維加工助剤、建材撥水剤、塗装保護剤、つや

照度5℃/minの条件下、針が0.1mm侵入する温度すなわち軟化温度が通常70~180℃、多くが90~180℃の範囲内に測定される。

また熱分解温度は、熱天びん(TGA:理学電機社製)を用いて窒素気流下で10℃/minの速度で昇温した減量開始温度を熱分解温度とすると、通常350~420℃、多くが370~400℃の範囲内にある。

機械的性質として曲げ弾性率が通常 $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ dyn/cm²の範囲内にあり、曲げ降伏強度も通常300~1500 dyn/cm²の範囲内にある。

密度は、密度勾配管による方法(ASTM D1505)で通常0.86~1.10 g/cm³、その多くが0.88~1.08 g/cm³の範囲にある。また屈折率(ASTM D542)は1.47~1.58、多くが1.48~1.56の範囲内であり、実質的に非晶性であるので密度(ヘイズ:ASTM D1003)が通常2%以下、多くが1%以下である。

電気的性質として、ASTM D150による誘電率(1KHz)は1.5~3.0、多くは1.9~2.6、誘電正接は $9 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-5}$ 、多くは $3 \times 10^{-4} \sim 9 \times$

出し剤、チタントロビロ付与剤、鉛筆・クレヨン芯硬度付与剤、カーボンインキ基材、静電複写用トナー、合成樹脂成形用滑剤、離型剤、樹脂着色剤、ホットメルト接着剤、潤滑用グリースなどの分野に利用できる。又その高分子量体は光学用レンズ、光ディスク、光ファイバー、ガラス窓用途などの光学分野、電気アイロンの水タンク、電子レンジ用品、液晶表示用基板、プリント基板、高周波用回路基板、透明導電性シートやフィルムなどの電気分野、注射器、ピペット、アミナルゲージなどの医療、化学分野、カメラボディ、各種計器類ハウジング、フィルム、シート、ヘルメットなど種々の分野で利用できる。

本発明の新規ランダム多元共重合体は周知の方法によって成形加工される。たとえば単軸押出機、ベンツ式押出機、二本スクリュウ押出機、円筒型二本スクリュウ押出機、コニーダー、ブラティファイケーター、ミクストルーダー、二軸コニカルスクリュウ押出機、遊星ねじ押出機、歯車型押出機、スクリュウ押出機などを用いて押出成形、射出成形、ブ

ロー成形、回転成形などを行う。また成形加工にあたっては、必要に応じて周知の添加剤すなわち耐熱安定剤、光安定剤、帯電防止剤、スリッ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、無機および有機の充填剤、染料、顔料などを添加してもよい。

このような添加剤としては、たとえばフェノール系または硫黄系酸化防止剤が例示できる。フェノール系酸化防止剤としては、たとえば2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ステアリル(3, 3'-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)チオグリコレート、ステアリル-β-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェノール)プロピオネート、ジステアリル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2, 4, 6-トリス(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジルチオ)-1, 3, 5-トリアジン、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-tert-ブチルベンジル)マロネート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチル

シブスレート、2-オクタチルチオ-4, 6-ジ(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチル)フェノキシ-1, 3, 5-トリアジン、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-メタクレゾール)などのフェノール類及び4, 4'-アチリデンビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)の炭酸オリゴエステル(例えば重合度2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10など)などの多価フェノール炭酸オリゴエステル類が挙げられる。

硫黄系酸化防止剤としてはたとえばジラウリル、ジミリスチル、ジステアリルなどのジアルキルチオジプロピオネート及びブチル、オクタール、ラウリル、ステアリルなどのアルキルチオプロピオネートの多価アルコール(例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアレート)のエステル(例えばペンタエリスリトールテトララウリルチオプロピオネート)が挙げられる。

また別には含リン化合物を配合してもよく、たと

フェノール)、2, 2'-メチレンビス(6-(1-メチルシクロヘキシル)p-クレゾール)、ビス(3, 5-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)ブチリッドアジド)グリコールエステル、4, 4'-アチリデンビス(6-tert-ブチル-メタクレゾール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)アジン、ビス(2-tert-ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル)フェニル)テレフタレート、1, 3, 5-トリス(2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-tert-ブチル)ベンジリソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、テトラキス(メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス[(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソ

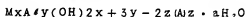
えばトリオクタチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリデシルホスファイト、オクタール-ジフェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(ブトキシエチル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-1, 1, 3-トリス(2-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)アダジンホスファイト、テトラ(C₁₂-C₁₃混合アルキル)-4, 4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4, 4'-アチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)ジホスファイト、トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ホスファイト、トリス(モノ-ジ混合ノニルフェニル)ホスファイト、水素化-4, 4'-イソプロピリデンジフェノールポリホスファイト、ビス(オクタールフェニル)・ビス(4, 4'-アチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール))・1, 6-ヘキサジオール

ジホスファイト、フェニル・4, 4'-イソプロピリデンジフェノール・ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス[4, 4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)]ホスファイト、フェニル・ジイソデシルホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト)、トリス(1, 3-ジステアロイルオキシイソプロピル)ホスファイト、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)・ジ(ノニルフェニル)ホスファイト、9, 10-ジ-ヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイトなどが挙げられる。

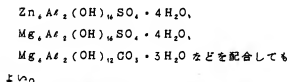
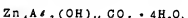
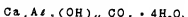
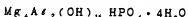
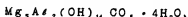
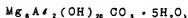
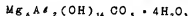
また6-ヒドロキシクロマン誘導体たとえばα, β, γ, δの各種トコフェロールやこれらの混合物、2-(4-メチル-ペンタ-3-エニル)-6-ヒドロ

キシクロマンの2, 5-ジメチル置換体、2, 5, 8-トリメチル置換体、2, 5, 7, 8-テトラメチル置換体、2, 2, 7-トリメチル-5-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2, 2, 5-トリメチル-7-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2, 2, 5-トリメチル-6-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2, 2-ジメチル-5-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマンなど、

また別には一般式



(ここでMはMg, CaまたはZn, Aは水酸基以外のアニオン、X, Yおよびzは正数、aは0または正数をあらわす)で示される複化合物、たとえば



更に別には特表昭55-501181号公報に開示されているような3-フェニル-2-ベンゾフラノン、3-フェニル-4, 6-ジ-tert-ブチル-2-ベンゾフラノンなどの2-ベンゾフラノン骨格の酸化防止剤を配合してもよい。

光安定剤としてはたとえば、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ノオクトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジ-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのヒドロキシベンゾフェノン類、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ

-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール類、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル-3, 5-ジ-tert-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエート類、2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)Ni塩、(2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール))-n-アミンニ、(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホン酸モノエチルエステルNi塩などのニッケル化合物類、α-シアノ-β-メチル-β-(p-メトキシフェニル)アクリル酸メチルなどの置換アクリロニル類及びN'-2-エチルフェニル-N-エトキシ-5-tert-ブチルフェニルシュウ酸ジアミド、N-2-エチルフェニル-N'-2-エトキシフェニルシュウ酸ジアミドなどのシュウ酸ジアミド類、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン)セバシエート、ポリ[(6-1, 1, 3, 3-テトラメ

チルブチル)イミノ)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル(4-(2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)イミノ)ヘキサメチレン), 2-(4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジル)エタノールとコハク酸ジメチルとの縮合物などのヒンダードアミン化合物類が挙げられる。

滑剤としてはたとえばパラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどの脂肪族炭化水素類、カプリン類、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マージリン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ペヘニン酸などの高級脂肪酸類またはこれらの金属塩類、すなわちリチウム塩、カルシウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩、カリウム塩など、パルミチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコールなどの脂肪族アルコール類、カブロン酸アミド、カプリル酸アミド、カプリン酸アミド、ラウリル酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミドなどの脂肪族アミド類、脂肪酸とアルコールとのエステル類、フルオロアルキルカルボン酸またはその

金属塩、フルオロアルキルスルホン酸金属塩などのフッ素化合物類が挙げられる。

充填剤としては、ガラス繊維、銀又はアルミニウムコートガラス繊維、ステンレス繊維、アルミニウム繊維、チタン酸カリウム繊維、炭素繊維、ケブラー®繊維、超高弾性ポリエチレン繊維などの無機または有機の繊維状充填剤、タルク、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、硫酸マグネシウム、グラファイト、ニッケル粉、銀粉、銅粉、カーボンブラック、銀コートガラスビーズ、アルミニウムコートガラスビーズ、アルミニウムフレーク、ステンレスフレーク、ニッケルコートグラファイトなどの粉末状、粒状、フレーク状の無機または有機の充填剤が例示できる。

さらに本発明の新規ランダム多元共重合体は公知の種々の重合体と配合して使用することも可能である。かかる重合体の例としては、

(i) 1個または2個の不飽和結合を有する炭化水素から誘導される重合体、

具体的にはポリオレフィンたとえば架橋構造を有

してもよいポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリメチルブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリブテン-1、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリスチレン、

または前記の重合体を構成するモノマー同志の共重合体たとえばエチレン-プロピレン共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、プロピレン-イソブチレン共重合体、スチレン-イソブチレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレンおよびプロピレンとジエンたとえばヘキサジエン、シクロペンタジエン、エチルデンノルボルネンなどとの3元共重合体、

あるいはこれらの重合体のブレンド物、グラフト重合体、ブロック共重合体など、

(ii) ハロゲン含有ビニル重合体、

具体的にはポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリクロロブレン、塩素化ゴムなど、

(iii) α 、 β -不飽和酸とその誘導体から誘導される重合体、具体的にはポリアクリレート、ポリメタクリレ-

ト、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、

または前記の重合体を構成するモノマーとその他の共重合可能なモノマーとの共重合体たとえば、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン・アクリル酸エステル共重合体など、

(iv) 不飽和アルコールおよびアミンまたはそのアシル誘導体またはアセタールから誘導された重合体、

具体的にはポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリマレイン酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタレート、ポリアリルメタミン、

または前記重合体を構成するモノマーとその他の共重合可能なモノマーとの共重合体たとえばエチレン・酢酸ビニル共重合体など、

(v) エポキシドから誘導された重合体、

具体的にはポリエチレンオキシドまたはビスグリシジルエーテルから誘導された重合体など

(vi) ポリアセタール、

具体的にはポリオキシメチレン、ポリオキシエチレン、モノマーとしてエチレンオキシドを含むようなポリオキシメチレンなど、

- (b) ポリフェニレンオキシド、
- (c) ポリカーボネート、
- (d) ポリスルホン、
- (e) ポリウレタンおよび尿素樹脂、
- (f) ジアミンおよびジカルボン酸および/またはアミノカルボン酸または相応するラクタムから誘導されたポリアミドおよびコポリアミド、

具体的にはナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12など、

- (g) ジカルボン酸およびジアルコールおよび/またはオキシカルボン酸または相応するラクトンから誘導されたポリエステル、

具体的にはポリエチレンテフタレート、ポリブチレンテフタレート、ポリ1,4-ジメチロールシクロヘキサントテフタレートなど、

- (h) アルデヒドとフェノール、尿素またはメラミンから誘導された架橋構造を有した重合体、

は、前述のモノマー成分を、周知のチーグラー系触媒により重合すればよい。

本発明において使用されるチーグラー系触媒とは、高活性触媒として知られているマグネシウム化合物に担持されたメタン化合物、あるいはバナジウム系化合物とアルキルアルミニウム系化合物のような遷移元素とよりなる触媒である。

マグネシウム化合物に担持されたチタン化合物としては、少なくともマグネシウム、チタンおよびハロゲンを含む複合体であり、マグネシウム化合物とチタン化合物とを加熱もしくは昇華などの手段により密に接触せしめて得られる化合物で好ましくは該複合体中に含有されるハロゲン/チタンのモル比が約4を超えるもので、常温におけるヘキサン洗浄手段でチタン化合物を実質的に脱離しないものをいう。

良好なる複合体は、ハロゲン/チタン(モル比)が約4を超え、好ましくは約5以上、さらに好ましくは約8以上、マグネシウム/チタン(モル比)が約3以上、好ましくは約5ないし約50、複合体に

具体的にはフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、尿素・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂など、

- (i) アルキド樹脂、

具体的にはグリセリン・フタル酸樹脂など、

- (j) 飽和および不飽和ジカルボン酸と多価アルコールとのコポリエステルから誘導され、架橋剤としてビニル化合物を使用して得られる不飽和ポリエステル樹脂ならびにハロゲン含有改質樹脂、

- (k) 天然重合体、

具体的にはセルロース、ゴム、蛋白質、

あるいはそれらの誘導体たとえば酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酢酸セルロース、セルロースエーテルなど、

が例示できる。又合成ワックスとして用いる際には、公知の種々のワックスを混合してよいことは勿論である。

更には本発明の共重合体同志を混合してもかまわない。

本発明の新規ランダム多元共重合体を製造するに

電子供与体を含む場合は電子供与体/チタン(モル比)が約0.2ないし約6、好ましくは約0.4ないし約3、一層好ましくは約0.8ないし約2であって、その比表面積が約3 m^2/g 以上、一層好ましくは約40 m^2/g 以上、さらに好ましくは約100 m^2/g 以上である。また、複合体のX線スペクトルが、出発マグネシウム化合物の如何にかかわらず非晶性を示すか、又はマグネシウムジハライドの通常の市販品のそれに比べ、非常に非晶化された状態にあることが望ましい。

複合体を製造する手段の例として、例えば特開昭48-16986号、特開昭50-108385号、特開昭50-126590号、特開昭51-20297号、特開昭51-28189号、特開昭51-92885号、特開昭51-127185号、特開昭51-136625号、特開昭52-87489号、特開昭52-100596号、特開昭52-104593号、特開昭52-147688号、特開昭53-2580号、1975年11月12日付イタリア特許出願などに記載の手段を例示できる。

バナジウム化合物としては、 VOCl_3 、 VBr_3 、 VOCl_2 、

空素流過下フラスコに、DMON類として表1の⑦を3.8g、シクロオレフィンとして表1の⑧を3.8g、エチルアルミニウムセスキクロリドを2.5ミリモル、滴下ロートにバナジウムオキシトリクロリド(VOCl_3)を0.25ミリモル加えた。

ガス吹込管を通して乾燥したエチレン20g/hr、空素40g/hrの混合ガスを10℃に制御したフラスコに10分間通した。

滴下ロートからエチルアルミニウムセスキクロリドを滴下して共重合反応を開始し、前記の混合ガスを通して10℃で30分間共重合反応を行った。

共重合反応中の溶液は均一透明であり、共重合体の析出は認められなかった。

メタノール5mlを重合溶液に添加して共重合反応を停止した。

反応停止後の重合液を大量のメタノールおよびアセトン中に投入して共重合体を析出させ、さらにアセトンで洗浄後、60℃で一昼夜真空乾燥し、共重合体8.1gを得た。

^{13}C -NMR分析で測定した共重合体中のエチレン組

したところ、融解曲線(ピーク)は観察されなかった。熱天びん(TGA)により熱分解温度を測定したところ381℃であった。

電気的性質は、安価電気誘導体測定装置で、1KHzにて測定したところ、誘電率は2.1誘電正接($\tan \delta$)が 3.0×10^{-4} であった。さらに、耐熱品性を調べるために、室温でプレス成形品を硫酸(97%)、アモニア水(20%)、アセトン、酢酸エチルなどに20時間浸して外観を観察したところ、色変化、透明性低下、変形、溶解、クラック発生などの性状はまったく見られなかった。

実施例 2~14

実施例1において共重合反応条件を表2に記載した如く変える以外は同様な操作を行い表2の結果を得た。尚表2、表3には実施例1の条件および結果を列記した。

実施例 15

実施例1の重合において、⑦を7.5g、⑧を7.5g、

成は55モル%、135℃デカリン中で測定した極限粘度(η)は4.2dl/g、ヨウ素価は0.7であった。またASTM D1505による密度は1.009g/cm³であった。

また、力学物性を測定するために、230℃ hot pressにより1mm又は2mm厚さのプレス成形シートを作成した。これらのシートを用いて、X線回折を行ったところ、結晶による散乱は観察されず、結晶化度(Wc)は0%であった。また、透明性は、ASTM D 1003-52に準拠した霞度(ヘイズ)計で1mmシートについて測定したところ8%であった。ASTM D 542による屈折率(n_D)は1.527であった。曲げ弾性率及び曲げ降伏強度は、2mm厚プレスをし、ASTM D 790に準拠して測定したところ、それぞれ 2.2×10^4 kg/cm²、 950 kg/cm²であった。ガラス転移温度Tgは、デュボン社製Dynamic Mechanical Analyser (DMA)により、熱弾性率E'を5℃/minの昇温速度で測定し、そのピーク温度から求めたところ135℃であった。さらに融点Tmは、デュボン社製990タイプのDSCにより10℃/minの昇温速度で-120℃~400℃の範囲で測定

エチルアルミニウムセスキクロリドを2.5ミリモル、バナジウムオキシトリクロリドのかわりに、ジクロロエトキシオキシバナジウムを2.5ミリモル使用し、エチレンの流量を80g/hr、空素のかわりに水素を80g/hr、重合温度を30℃とした他は、同様にして共重合反応を行なった。

共重合体を3.8g得ることができ、共重合体中のエチレン含量は59モル%、エチルノルボルネン含量は20モル%、135℃デカリン中で測定した極限粘度(η)は0.10、ヨウ素価は0.6であった。エミラー回折度計(Yagami社製)で、750rpm、280℃にて測定したところ、1080cpであった。

ポリマーを200℃で1mm厚さのプレスシートに成形し、測定試験片を作成した。シートは、相当脆い性質であった。X線回折による結晶化度は、0%であり、デュボン社表示差走査熱量計990(DSC)で5℃/minの昇温速度で測定したところ、融解ピークは見とめられず、また、ガラス転移温度は、123℃であった。デュボン社製針入度測定装置(TMA; Thermomechanical Analyser, 荷重49g, Q025

インテ石炭針)による10℃/minの昇温速度の軟化温度は、120℃であった。ASTM D 1003-52に準拠した靱度(ヘイズ)は、12%であった。さらに、耐溶薬性を調べるために、試験片を、97%硫酸、20%アンモニア水、アセトン、酢酸メチルなど10時間浸漬した後、外観観察したところ、色、透明性の低下などは認められなかった。

表 1






化 合 物 名	
ア	 2-メチル-1,4,5,8-ジメチル-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン
イ	 2-エチル-1,4,5,8-ジメチル-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン
ウ	プロピレン
エ	1-ブタン
オ	1-デセン
カ	 5-エチル-2-ノルボルネン
キ	 5-イソプロピル-2-ノルボルネン
ク	 4-メチルシクロヘキセン

表 2

例	熱 媒	モノマーフィード量				重合温度		収 率
		VOCl ₃ ミリモル	Al(C ₂ H ₅) ₃ ミリモル	DMON g	エチレン g/hr	プロピレン g/hr	℃	
実施例1	0.25	25	7.38	20	—	74.38	10	8.1
2	1	1	7.50	1	—	74.25	1	7.9
3	1	1	7.1	30	—	74.1	1	9.4
4	1	1	7.38	20	—	74.38	1	7.8
5	1	1	7.5	1	74.30	—	1	4.9
6	1	1	7.1	10	74.40	—	1	4.0
7	1	1	7.1	20	74.30	—	1	4.2
8	1	1	7.38	20	74.30	74.38	1	3.1

表 2 (続き)

実施例9	0.25	2.5	7.38	3.0	74.20	74.38	10	4.2
10	1	1	7.50	1	74.1	74.25	1	4.5
11	1	1	7.10	5	74.5	—	1	2.8
12	1	1	7.40	20	—	74.40	1	4.1
13	1	1	7.50	30	74.10(7)	—	1	4.3
14	1	1	7.30	50	74.5(7)	—	1	6.8

表 3

例	(%) d.f./g	組成 (モル%)				ヨウ素価	T _g ℃	T _m ℃	熱分解温度 ℃	η ⁰	密度 g/cm ³	n _D ²⁰
		DMON酸	エタレン	α-オレフィン	シクロオレフィン							
実施例 1	4.2	22	55	—	23	0.7	135	—	381	0	1.009	1.527
" 2	3.8	30	60	—	10	0.6	130	—	383	1	1.015	1.531
" 3	4.5	22	69	—	9	0.7	109	—	380	1	1.016	1.526
" 4	4.1	1	57	—	21	0.9	133	—	378	1	1.018	1.525
" 5	2.0	35	42	23	—	1.0	121	—	370	1	1.019	1.532
" 6	1.9	38	32	30	—	0.8	125	—	372	1	1.020	1.534
" 7	2.0	34	49	17	—	0.9	122	—	371	1	1.015	1.532
" 8	1.3	17	41	22	20	0.8	110	—	373	1	1.002	1.524
" 9	1.7	18	49	14	19	1.0	106	—	375	1	1.004	1
" 10	1.6	23	1	16	12	0.9	112	—	375	1	1.010	1.527
" 11	1.8	57	27	1	—	1.0	164	—	371	1	1.027	1.540
" 12	2.2	31	65	—	4	0.9	120	80	380	4	1.019	1.532
" 13	1.2	39	52	9	—	0.7	122	85	373	2	1.020	1.534
" 14	3.0	16	80	4	—	1.0	80	—	374	0	0.995	1.522

表 3

例	ヘイズ %	誘電率	誘電正接 ×10 ⁻⁴	曲げ弾性率 E _p /cm ²	曲げ降伏強度 E _p /cm ²	耐薬品性		耐溶剤性	
						97%硫酸	20% アンモニア水	アセトン	酢酸エチル
実施例 1	8	2.1	3.0	22000	950	○	○	○	○
" 2	9	2.2	4.5	20000	1030	↓	↓	↓	↓
" 3	10	2.1	3.6	17000	1010	↓	↓	↓	↓
" 4	8	2.1	4.0	21000	980	↓	↓	↓	↓
" 5	1	2.3	4.4	16000	600	↓	↓	↓	↓
" 6	9	2.4	4.5	18000	650	↓	↓	↓	↓
" 7	1	2.3	4.1	16000	780	↓	↓	↓	↓
" 8	8	2.4	4.2	19000	680	↓	↓	↓	↓
" 9	7	2.3	3.8	18000	700	↓	↓	↓	↓
" 10	9	2.4	3.9	1	720	↓	↓	↓	↓
" 11	10	2.4	4.6	28000	950	↓	↓	↓	↓
" 12	17	2.1	4.8	16000	590	↓	↓	↓	↓
" 13	11	2.4	4.1	20000	730	↓	↓	↓	↓
" 14	14	2.4	4.2	—	—	↓	↓	↓	↓

〔発明の効果〕

以上述べてきたように本発明の新規ランダム多元共重合体は耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性、剛性などの機械的性質、透明性などの光学的性質、低成形収縮性、さらに耐水性、低吸湿性などに優れたバランスを示すので、すでに記述した各種分野への応用が期待できる。

出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 山 口 和